

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-130408

(43)Date of publication of application : 19.05.1995

(51)Int.Cl.

H01M 14/00
H01L 31/04

(21)Application number : 05-273881

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>

(22)Date of filing : 01.11.1993

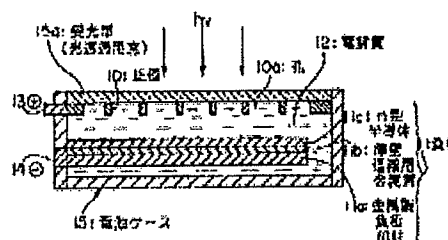
(72)Inventor : TAKAHASHI MASAYA
AKUTO TAKAHARU
KATO NAOKI
OGATA TSUTOMU

(54) PHOTOCHEMICAL SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide charging by light energy, eliminate need of a charger to achieve high energy-saving property, provide a simple battery constitution comprising two electrodes of a negative electrode and a positive electrode, achieve charge and discharge at a high current by facilitating motion of redox ion pairs which are oxidized by type-n semiconductor of the negative electrode in charging, and reduced in the positive electrode in discharging between the positive electrode and a type-n semiconductor part of the negative electrode, and improve conductivity of electrons from the semiconductor to metal in a photochemical secondary battery.

CONSTITUTION: A secondary battery has a positive electrode 10, a negative electrode 11, and electrolyte 12 in a battery case 15 provided with a light transmission window 15a to be charged by light. The negative electrode 11 has a structure in which type-n semiconductor 11c and a metal negative electrode member 11a integrated with each other, oxidizer is included in the electrolyte 12, and the positive electrode 10 has a structure in which at least one hole 10a for transmitting light is formed in this photochemical secondary battery.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-130408

(43)公開日 平成7年(1995)5月19日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 14/00	P			
H 0 1 L 31/04		7376-4M	H 0 1 L 31/ 04	Z

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-273881

(22)出願日 平成5年(1993)11月1日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 高橋 雅也

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(72)発明者 阿久戸 敬治

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(72)発明者 加藤 直樹

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 志賀 正武

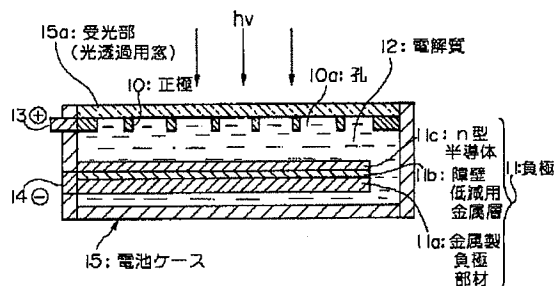
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光化学2次電池

(57)【要約】

【目的】 光エネルギーによる充電が可能であり、充電器を必要とせず省エネルギー性に優れ、負極と正極との2電極よりなる単純な電池構成とすることができ、充電時に負極のn型半導体で酸化され、放電時には正極で還元されるレドックスイオン対の、正極と負極のn型半導体部との間での移動を容易にすることで高電流での充放電を可能とし、さらに、半導体から金属への電子の伝達性を向上させた光化学2次電池の提供。

【構成】 光透過用窓15aが設けられた電池ケース15内に正極10、負極11および電解質12を有し、光で充電できる2次電池において、負極11はn型半導体11cと金属製負極部材11aとを一体化した構造を有し、かつ、電解質12には酸化剤が含有されており、さらに、正極10は光を透過させるための孔10aが少なくとも一つ以上形成された構造を有する光化学2次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光透過用窓が設けられた電池ケース内に正極、負極および電解質を有し、光で充電できる 2 次電池において、

前記負極は n 型半導体と金属製負極部材とを一体化した構造を有し、かつ、前記電解質には酸化剤が含有されており、さらに、前記正極は光を透過させるための孔が少なくとも一つ以上形成された構造を有することを特徴とする光化学 2 次電池。

【請求項 2】 負極は、n 型半導体上の一部に金属-半導体界面におけるエネルギー障壁を低減する障壁低減用金属層が設けられ、かつ該障壁低減用金属層の少なくとも一部に金属製負極部材が設けられてなる構造を有することを特徴とする請求項 1 記載の光化学 2 次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、充電と放電の双方が可能な 2 次電池に係わり、酸化反応により放電し、光エネルギーにより充電する光化学 2 次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】太陽光等の光エネルギーで 2 次電池を充電する試みは以前からなされており、この種の光 2 次電池として、アモルファスシリコン太陽電池と、ニッケル-カドミウム蓄電池や鉛蓄電池等の 2 次電池を組み合わせた太陽光蓄電池が知られている。この太陽光蓄電池を図 5 を参照して説明する。図 5 は太陽光蓄電池の等価回路図を示しており、この太陽光蓄電池は、太陽電池 1 と、この太陽電池 1 で得られた電力を貯蔵する蓄電池 2 と、太陽電池 1 において生じた電圧を蓄電池の充電に適した電圧に調整する電圧調整回路 3 と、蓄電池 2 から太陽電池 1 に電流が逆流することを防止する逆流防止ダイオード 4 とから構成されている。この太陽光蓄電池は、太陽電池 1 で発電し、この太陽電池 1 で得られた電力を蓄電池 2 に貯蔵させる二段階（間接）方式で構成された光 2 次電池である。

【0003】しかしながら、従来の太陽光蓄電池においては、電圧調整回路 3 や逆流防止ダイオード 4 等の構成部品が必須であるため、電池の構造が複雑で大きなものになるという欠点を有している。また、従来の太陽光蓄電池を適正に機能させるためには、太陽電池 1 で発電した電力を、蓄電池 2 へ充電するのに適した電圧に調整する必要があり、この調整のために消費されるエネルギー損失が大きいという問題があった。さらに、上記太陽光蓄電池は、光→電気→電気化学の 3 段階のエネルギー変換ステップを経て光エネルギーを電気化学エネルギーとして蓄積するため、このエネルギー変換ステップを行わせるために必要な構成部品数の増加や、このエネルギー変換ステップに起因するエネルギーロスの増大といった問題もあった。さらに、太陽電池 1 を製造するために

は、p-n 接合作製等の比較的高度な製造技術が必要となるなど、太陽電池 1 の製造上の困難性もあった。

【0004】一方、上述した太陽光蓄電池とは異なり、p-n 接合作製等の比較的高度な製造技術を必要としない光 2 次電池として、光化学 2 次電池が知られている。図 6 は従来の光化学 2 次電池の概略構成図を示したものであり、図 5 中符号 5 は電池容器、5 a は電池容器を密封するための蓋、6 はセパレーター、7 は n 型半導体よりなる光電極、8 a は充電用の電極、8 b は放電用の電極、9 は電解質である。このような光化学 2 次電池は半導体-電解質界面の電気化学的な特性を利用した電池であり、即ち、半導体電極を電解質と接触させた際に生じるエネルギーバンドの曲がりを利用して光エネルギーにより励起された電子を半導体光電極の外部に取り出し、該電子の電気エネルギーを充電用電極において電気化学的に貯蔵するものである。図 6 に示す光化学 2 次電池の光電変換部は、半導体よりなる光電極 7 を電解質 9 に浸漬させるだけで構成されており、p-n 型接合作製技術等の比較的高度な製造技術を必要としない点において、アモルファスシリコン太陽電池等が必要な図 5 に示したような等価回路を有する従来の太陽光蓄電池に比べて優れている。しかし、従来の光化学 2 次電池では、通常の 2 次電池における正極と負極の他に光充電を行うための電極がさらに 1~2 極必要であり、電池の構造が複雑になるという欠点があった。

【0005】これに対して、金属製の負極部材と n 型半導体とを一体に形成し、n 型半導体上で光エネルギーにより励起された電子を、電極外部に取り出すことなく金属製負極部材における還元反応に用いることができれば、n 型半導体と金属製負極部材とを複合形成した負極と、正極との二極のみにより光化学 2 次電池を構成することが可能となり、電池構造の単純化を図ることができると考えられている。しかしながら、通常、金属と半導体との接触界面には、電子の通路であるエネルギーバンドに障壁が形成されることが多く、単純に金属と n 型半導体とを接触させただけでは、半導体上で光エネルギーにより励起された電子を効率よく金属製負極部材に伝達することができないという問題があった。この様な問題に対して、本願発明者らは金属-半導体界面におけるエネルギー障壁を低減する作用を有する金属層を介して、n 型半導体と金属製負極部材とを一体に形成することにより、n 型半導体上で光エネルギーにより生成した電子を、電極外部に取り出すことなく、効率よく金属製負極部材における還元反応に用いることができる、n 型半導体と金属製負極部材とを複合形成した負極を開発し、この負極と正極との単純な 2 極構成で効率的な光充電が可能な光空気 2 次電池をすでに報告している。この光空気 2 次電池では高エネルギー密度化を図るために、電池の正極活物質として空気中の酸素を用いたが、レドックスイオン対を電解質中に存在させ、該レドックスイオン対

を正極活物質として用いれば空気中の酸素を活物質とした場合に比べて正極の構造を単純にすることや、レドックスイオン対の種類を変えることにより、使用目的にあった端子間電圧を有する電池を作製することが可能となる。

【0006】

【発明が解決しようとする】ところで、このような電解質中のレドックスイオン対を正極活物質として用いる光化学2次電池においては、電池の充電の際に負極のn型半導体部に光照射を行うことにより該n型半導体の価電子帯に正孔を生じさせ、放電時に正極上で還元されたレドックスイオン対を上記正孔により負極のn型半導体部において酸化する必要がある。このため、正極と、負極のn型半導体部とができる限り接近していることが充放電時の反応効率を高め、高電流での充放電を行う上で望ましく、このためには負極の光照射面であるn型半導体部と正極とを電解質をはさんで対向させる必要がある。しかしながら、従来の光化学2次電池の構造では、正極が透明な部材で構成されていない限り、負極のn型半導体部への照射光を正極が遮断してしまうため、n型半導体部への光照射が困難になるという問題があった。

【0007】本発明は上記実状に鑑みてなされたもので、光エネルギーによる充電が可能であり、充電器を必要とせず省エネルギー性に優れ、負極をn型半導体と金属製負極部材とで複合形成することにより負極と正極との2電極よりなる単純な電池構成とすることができ、なおかつ正極と負極のn型半導体部とを接近させることにより、充電時に負極のn型半導体で酸化され、放電時には正極で還元されるレドックスイオン対の、正極と負極のn型半導体部との間での移動を容易にすることで高電流での充放電を可能とし、さらに、半導体から金属への電子の伝達性を向上させた光化学2次電池を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の光化学2次電池は、光透過用窓が設けられた電池ケース内に正極、負極および電解質を有し、光で充電できる2次電池において、上記負極はn型半導体と金属製負極部材とを一体化した構造を有し、かつ、上記電解質には酸化剤が含有されており、さらに、上記正極は光を透過させるための孔が少なくとも一つ以上形成された構造を有することを特徴とするものである。

【0009】また、請求項2記載の光化学2次電池は、上記請求項1記載の光化学2次電池において、負極は、n型半導体上の一部に金属-半導体界面におけるエネルギー障壁を低減する障壁低減用金属層が設けられ、かつ該障壁低減用金属層の少なくとも一部に金属製負極部材が設けられてなる構造を有することを特徴とするものである。

【0010】

【作用】本発明の光化学2次電池においては、金属製負極部材の酸化反応により放電され、一方、電解質中にn型半導体を浸漬することで形成されるエネルギーバンドの曲がりを利用して光エネルギー→電気化学エネルギーの変換を行い、光エネルギーにより充電される。そして、放電時に還元された金属製負極部材が電解質中の水酸イオンや水分子等の酸化剤により酸化されるとともに、充電時に負極のn型半導体上で酸化されたレドックスイオン対が、正極上で還元されるが、正極に光を透過させるための孔を設けることにより、はじめて正極と負極のn型半導体部とを接近させた上で、なおかつ該n型半導体部への光照射を光を透過させるための孔を通して行うことが可能となり、これにより光充放電時の反応効率が高められ、大電流での充放電が可能となる。さらに、n型半導体上に、金属-半導体界面におけるエネルギーバンド上の障壁を低減させる働きを有する障壁低減用金属層を形成し、該金属層上に金属製負極部材を張り合わせるとともに、n型半導体、障壁低減用金属層、金属製負極部材がそれぞれ電氣的に接続されている構造を有しているため、充電時に、負極のn型半導体部に光エネルギーを作用させることにより電力を生じさせ、この電力を金属-半導体界面の障壁の影響を受けずにn型半導体部から金属製負極部材に、電極外部へ取り出すことなく伝達させることができるため、この金属製負極部材における還元反応に用いられる光エネルギーの利用効率を向上させつつ、従来の光化学2次電池における負極と光電極との機能を一つの電極に併せ持たせることが可能となる。従って、充電時のエネルギー効率を低下させることなく、正極と負極のみの単純な2電極構成の電池でありながら高電流での充放電が可能となる。

【0011】

【実施例】以下、図面を参照して本発明の実施例を詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。図1は、本発明に係る光化学2次電池の実施例の概略構成を示す断面図である。図1中符号10は正極、10aは正極に設けた光を透過させるための孔、11は負極、12は正極10と負極11とに接触する電解質、13は正極10に電氣的に接続された正極端子、14は負極11に電氣的に接続された負極端子、15は電池ケースである。この実施例の光化学2次電池の外観を示した斜視図を図2に示す。

【0012】正極10と負極11とは、ともに方形状に形成され、例えば、一辺が1cm而他辺が3cmに形成されている。ここで正極10と負極11との形状を方形状に限定するものではなく、電池ケース15の形状や大きさ等を考慮して、方形以外の多角形状、円盤状あるいは円筒形状等の形状に形成されていてもよい。

【0013】正極10は厚さ1mmの炭素板で、後述する負極11のn型半導体11cと向き合うように、電池ケース15の受光部15aと負極11のn型半導体11

cとの間に設置されている。また、電池ケース15の受光部15aから入射した光が正極10を透過して負極11のn型半導体11cに照射されるよう、多数の六角形状の孔を開けた構造となっている。図3に本実施例の光化学2次電池に用いた正極の外観を示した斜視図を示す。

【0014】負極11は、光エネルギーを電気エネルギーに変換するためのn型半導体11cと、このn型半導体11cの一方の表面に電気的に接続されるように一体に形成され、金属-半導体界面におけるエネルギー障壁を低減する障壁低減用金属層11bと、この障壁低減用金属層11bの表面に電気的に接続されるように張り合わされ、負極端子14に接続された厚さ1mmのコバルト板を用いた金属製負極部材11aとから構成される。障壁低減用金属層11bは、厚さ0.3μmの合金層であり、ここでの合金は、重量比で、金が84%、ゲルマニウムが12%、ニッケルが4%で構成されている。n型半導体11cは、厚さ0.2mmのn型ガリウムリン単結晶半導体からなる。ここで、これら金属製負極部材11a、障壁低減用金属層11b、n型半導体11cは、電池ケース15の形状、大きさ、要求される電池の容量等を考慮し、適切な厚み、形状に形成される。

【0015】電解質12は、濃度1mol/lの水酸化カリウム水溶液中に $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ のレドックスイオン対が含まれているものであり、後述する電池ケース15内に充填されている。

【0016】電池ケース15はアクリル樹脂製で直方体形状に形成され、表面を兼ねる透明アクリル板の光透過素材からなる受光部15aを有している。この電池ケース15の大きさは、例えば、幅3.5cm、奥行き1.5cm、高さ0.7cmに作製されている。このような電池ケース15内には上述した正極10と、この正極10と電池ケース15の受光部15aに対向する面との間に配置された負極11と、電池ケース15内に充填された液状の電解質12とが収納されており、さらに負極11のn型半導体11cが正極10および受光部15aに面する向きで収納されている。

【0017】つぎに、上述した実施例の光化学2次電池の充放電時の動作を簡単に説明する。放電時は、負極11上で、負極11を構成する金属製負極部材11aと電解質12中の水酸イオンや水分子などの酸化剤が反応し、最終的に金属製負極部材11aの酸化物が生成するとともに、負極端子14を通じて電子を外部負荷に供給する。一方、正極10上では、負極11から外部負荷を通して供給(放出)された電子と電解質12中の $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ イオンとが反応して $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ イオンが生成する。

【0018】充電時には、負極11のn型半導体11cと電解質12との接触界面において、エネルギーバンドが電解質12側へ向かって上方曲がりとなっているn型

半導体11cの表面に太陽や蛍光灯等の光エネルギーを照射し、n型半導体11cの伝導帯に電子を励起して価電子帯に正孔を生成させる。この正孔は、上記バンドの曲がりに沿って電解質12側へ運ばれ、n型半導体11cの表面で、放電時に正極10上において生成した $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ イオンと反応して $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ イオンを再び生成する。

【0019】一方、n型半導体11cの伝導帯に励起された電子は、エネルギーバンドの曲がりに沿って、負極11の金属製負極部材11a側へ移動し、やがて、電解質12と接触する金属製負極部材11aの表面に達する。ここで、上記電子が、電解質12中の水と反応して水酸イオンを生成するとともに、金属製負極部材11aの放電生成物である金属酸化物を還元する。このような経過を経て、光充電反応が進行する。ここで金属製負極部材11aとn型半導体11cとの間に形成された障壁低減用金属層11bは、金属-半導体界面近傍における半導体中のドナー濃度を高める。その結果、金属-半導体界面のエネルギーバンドにおける障壁の幅が非常に薄くなり、この障壁の影響を受けずに、n型半導体11cにおいて光エネルギーにより励起された電子が金属製負極部材11aに効率よく伝達される。

【0020】図1に示した光化学2次電池と同様の光化学2次電池を作製し、この光化学2次電池について、充放電時の正極端子13と負極端子14との間の電圧変化を調べた。その結果を図4に実線Aで示した。光放電を行なうための光源には、キセノンランプを使用し、照射した光の強度を50mWとした。また、放電時には3mAの定電流放電を行なった。

【0021】上記正極10をなす材料としては、電解質12中において金属製負極部材11aよりも貴な電位を示す導電性材料であり、さらに電池ケース15の受光部15aからn型半導体11cに照射される光が透過できるような孔を少なくとも一つ以上形成できる材料であれば特定されず、炭素板の他に、ニッケルや、カーボンやニッケルにPtやPdを触媒として担持したもの(Pd-C、Pt-Ni、Pd-Ni)、さらにPt、Pd、Ir、Rh、Os、Ru、Pt-Co、Pt-Au、Pt-Sn、Pd-Au、Ru-Ta、Pt-Pd-Au、Pt-酸化物、Au、Ag、Ag-C、Ni-P、Ag-Ni-P、ラネーニッケル、Ni-Mn、Ni-酸化コバルト、Cu-Ag、Cu-Au、ラネー銀等の金属及び合金、ホウ化ニッケル、ホウ化コバルト、炭化タングステン、水酸化チタン、リン化タングステン、リン化ニオブ、遷移金属の炭化物、スピネル化合物、酸化銀、酸化タングステン、遷移金属のペロブスカイト型イオン結晶等の無機化合物、およびフタロシアニン、金属フタシロニアン、活性炭、キノン類等の有機化合物などが挙げられる。また、この実施例の光化学2次電池においては正極10に設けた光を透過させるための孔10a

の形状を六角形状としたが、これ以外の多角形状、円形状あるいは楕円形状等の形状としても良い。また、板状の正極 10 に孔 10a を設ける代わりに正極 10 全体をメッシュ状としても良い。

【0022】一方、負極 11 の金属製負極部材 11a をなす材料としては、Ti、Zn、Fe、Pb、Al、Co、Hf、V、Nb、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Cd、In、Ge、Sn、Bi、Th、Ta、Cr、Mo、W、Pr、U 等の金属、または該金属の少なくとも一部が該金属の酸化物、および、これらの複合成分系金属、合金等が挙げられる。

【0023】負極 11 の n 型半導体 11c をなす材料としては、ガリウムリン (GaP) の他に、GaAs、AlAs、ZnS、AlSb、InP、CdS、GaSb、InAs 等の化合物半導体、Si、Ge、Se 等の無機半導体、アントラセン、ピレン、ペリレン、フタロシアニン、銅フタロシアニン等の縮合多環芳香族化合物、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリピロール等の高分子などから構成されるのが好ましい。

【0024】負極 11 の金属製負極部材 11a と n 型半導体 11c との組合せは、該 n 型半導体 11c と電解質 12 との接触界面における n 型半導体 11c の伝導帯下側の電位レベルが、金属製負極部材 11a の電解質 12 中での酸化還元電位よりも卑な電位となる組合せであればよく、特に部材の種類には限定されない。

【0025】障壁低減用金属層 11b は、重量比で、金が 84%、ゲルマニウムが 12%、ニッケルが 4% に設定することが、金属-半導体界面における障壁を低減させる効果が高い点で望ましいが、これ以外の組成比でも障壁低減の効果が得られる。かかる障壁低減用金属層 11b をなす材料としては、金-ゲルマニウム-ニッケル (Au-Ge-Ni) の他に、Au、In 等の金属、Au-Ge、Au-Si、Au-Zn、Au-Ge-Pt、Au-Ge-In、Au-Pt-Ti、Ag-Ge-Ni、Ag-Ge-Pt、Ag-Ge-In などの合金が望ましい。

【0026】また、電解質 12 としては、水酸化カリウムの他に、水酸化ナトリウム、塩化アンモニウム等の塩基や、その他弱酸等の溶液が用いられる。また、充電性能は低下するが、硫酸、塩酸等の強酸やそれら強酸の塩の溶液を使うこともできる。これらの溶液に含まれるレドックスイオン対としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の他に、 $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+} / \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{V}^{3+} / \text{V}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$ 、 $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $\text{Ti}^{3+} / \text{Ti}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^{2+} / \text{Ag}^{3+}$ 、 $[\text{Co}(\text{edta})]^{-} / [\text{Co}(\text{edta})]^{2-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} / [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{Co}(\text{dpy})$

$]^{3+} / [\text{Co}(\text{dpy})_3]^{2+}$ 等が挙げられる。

【0027】負極 11 の n 型半導体 11c と電解質 12 中のレドックスイオン対との組合せは、レドックスイオン対の酸化還元電位が、電解質 12 中に浸漬された負極 11 を構成する金属製負極部材 11a の酸化還元電位より貴であり、なおかつ n 型半導体 11c と電解質 12 との接触界面における、n 型半導体 11c の価電子帯上側の電位レベルより卑である組合せであればよく、特に部材の種類に限定されない。

【0028】なお、上記実施例の光化学 2 次電池においては、上述したように液状の電解質 12 を用いているが、電解質は液体に限定されるものではなく、この電解質 12 を介する正極 10 と負極 11 との間での電荷移動が妨げられないものであれば、固体状やペースト状等どのような形態の電解質でも用いることができる。

【0029】電池ケース 15 をなす材料としては、ABS 樹脂やフッ素樹脂等の、電解質 12 に侵されない材質であれば特に限定されない。ただし、電池ケース 15 の正極 10 側に位置する受光部 15a 部分は、少なくとも可視光の一部や紫外光の一部を透過する（無色あるいは有色の）部材、例えば、ガラス、石英ガラス、アクリル、スチロール等からなる透明板や透明フィルム等から構成される。もちろん電池ケース 15 全体をこれら透明板や透明フィルム等の部材から構成してもよい。なお、この実施例では電池ケース 15 を箱状に形成したが、多面体状、円盤状、円筒状等の形状に形成してもよい。上記受光部 15a 部分を光が透過する構成としたのは、光充電反応を進行させるために負極 11 を構成する n 型半導体 11c の表面に照射光を到達させる際、この照射光が電池ケース 15 によって吸収あるいは反射されることにより、n 型半導体 11c の表面に到達する光エネルギーが極端に低下するのを防止するためである。

【0030】（比較例 1）正極が、負極の金属製負極部材側の面と電池ケースとは挟まれた位置に設置されること以外は、上記実施例と同様な光化学 2 次電池を作製し、これを比較例 1 の光化学 2 次電池とした。この比較例 1 の光化学 2 次電池の充放電時の正極端子と負極端子との間の電圧変化を上記実施例と同様にして調べた。その結果を図 4 中に破線 B₁ で示した。図 4 中の破線 B₁ に示したように、同一時間の光照射を行なったにも関わらず、比較例 1 の光化学 2 次電池では放電時の過電圧が大きく、放電容量の少ないことがわかる。

【0031】（比較例 2）正極が、光の透過が可能な孔を有していない板状の形状であること以外は、上記実施例と同様な光化学 2 次電池を作製し、これを比較例 2 の光化学 2 次電池とした。この比較例 2 の光化学 2 次電池の充放電時の正極端子と負極端子との間の電圧変化を上記実施例と同様にして調べた。その結果を図 4 に一点鎖線 B₂ で示した。図 4 中の一点鎖線 B₂ に示したように、同一時間の光照射を行なったにも関わらず、比較例 2 の

光化学2次電池では端子間電圧が殆ど増加せず、放電も殆ど行なわれないことがわかる。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の請求項1記載の光化学2次電池によれば、上記負極はn型半導体と金属製負極部材とを一体化した構造を有し、かつ、上記電解質には酸化剤が含有されており、さらに、上記正極は光を透過させるための孔が少なくとも一つ以上形成された構成としたことにより、光エネルギー→電気化学エネルギーへの変換を行って充電することが可能となり、充電器を必要としない省エネルギー性に優れた光化学2次電池を提供することができる。

【0033】また、特に正極を光を透過させるための孔を有する構造としたことにより、負極のn型半導体への光照射を可能しつつ、n型半導体と正極とを接近させることができ、この結果、n型半導体に光照射を行うことで電力を発生するという機能を保ちつつ、充電時に負極のn型半導体で酸化され、放電時には正極で還元されるレドックスイオン対の正極と負極のn型半導体との間での移動が容易となり、従ってレドックスイオン対の反応効率を高めることが可能となり、電池の充放電特性を向上させることができる。

【0034】さらに、負極をn型半導体と金属製負極部材とを一体に張り合わせた構成としたことにより、従来の光化学2次電池における負極と光電極とを一体化させることができ、正極と負極との単純な2極構成で、光放電を可能にさせ、その上、電圧調整回路や逆流防止ダイオード等の機器を不要にできる。またp-n接合技術等の高度の製造技術が不要であることから、光化学2次電池の製造作業性を向上させることができる。

【0035】また、請求項2記載の光化学2次電池によれば、負極は、n型半導体上の一部に金属-半導体界面におけるエネルギー障壁を低減する障壁低減用金属層が設けられ、かつ該障壁低減用金属層の少なくとも一部に

金属製負極部材が設けられてなる構造としたことにより、請求項1記載の光化学2次電池と同様の効果を奏することができるとともに、光照射時における負極のn型半導体から金属製負極部材への電気エネルギーの伝達効率を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による光化学2次電池の実施例の概略構成を示した断面図である。

【図2】図1に示す実施例の光化学2次電池の外観図を示した斜視図である。

【図3】図1に示す実施例の光化学2次電池に用いた正極の外観図を示した斜視図である。

【図4】本発明の実施例の光化学2次電池、正極が負極の金属製負極部材側の面と電池ケースとの間に設置された比較例1の光化学2次電池、及び正極が光の透過を可能な孔を有していない板状の形状である比較例2の光化学2次電池の充放電時における正極-負極端子間の電圧の変化を示した図である。

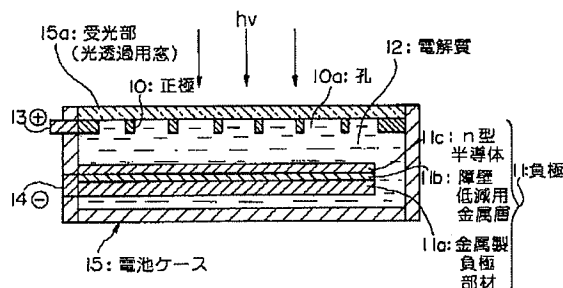
【図5】従来の太陽光蓄電池の等価回路を示した図である。

【図6】従来の光化学2次電池の概略構成を示した図である。

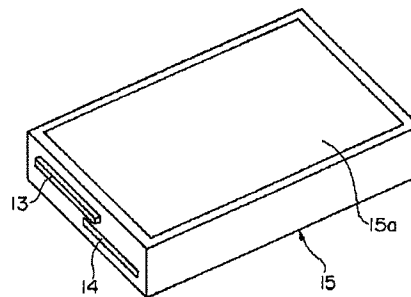
【符号の説明】

- 10 正極
- 10a 孔
- 11 負極
- 11a 金属製負極部材
- 11b 障壁低減用金属層
- 11c n型半導体
- 12 電解質
- 13 正極端子
- 14 負極端子
- 15 電池ケース
- 15a 受光部（光透過用窓）

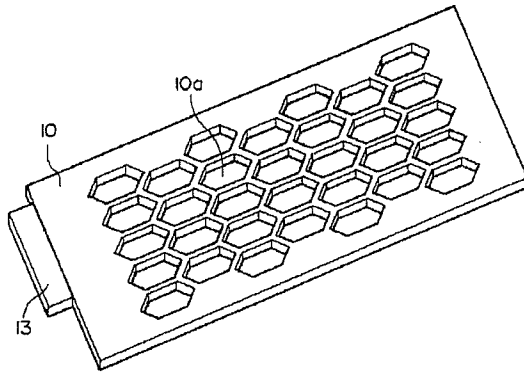
【図1】



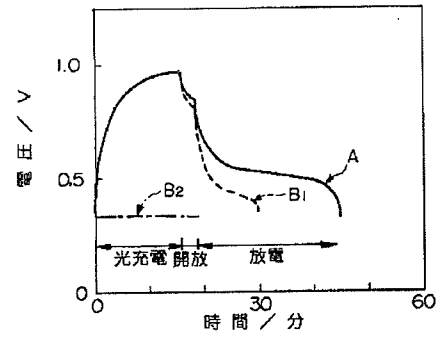
【図2】



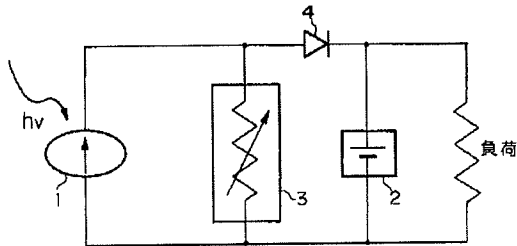
【図3】



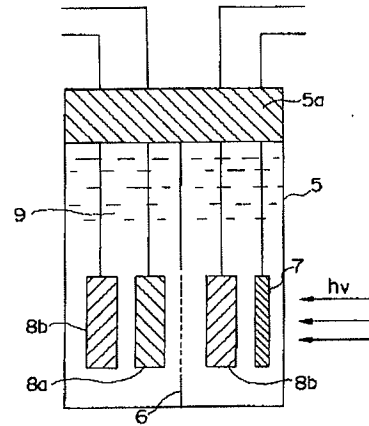
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 尾形 努

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内